



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE E
INDUSTRIALE**

**Corso di Laurea in
Ingegneria Chimica**

Tesi di Laurea Specialistica

**RIUTILIZZO E TRASFORMAZIONE DI SALI SODICI
MISTI DA TRATTAMENTO DI FUMI ATTRAVERSO
PROCESSI DI CRISTALLIZZAZIONE.**

Candidato:

Dario Silvestri

Relatore:

Prof. Luigi Petarca

Controrelatore:

Prof.ssa Sandra Vitolo

**Anno Accademico
2012-13**

Sommario

Introduzione	4
Capitolo 1: La problematica e le ipotesi di lavoro.....	6
1.1 Esempio di applicazione del Sistema “S.E.C. Softening Evaporation Crystallization).....	6
1.2 Il trattamento dei fumi della centrale	8
1.3 Inertizzazione ed incapsulamento	12
1.4 Cristallizzazione frazionata.....	13
1.5 Reazione con KCl per produrre K_2SO_4	16
Capitolo 2: Materiali e metodi	17
2.1 Reagenti	17
2.2 Attrezzature e strumenti.....	19
2.3 Metodi di caratterizzazione.....	21
2.3.1 Determinazione del tenore d’acqua	21
2.3.2 Analisi diffrattometrica a raggi X (XRD).....	21
2.3.3 Fluorescenza a raggi X (XRF)	22
2.3.4 EDS SEM.....	22
2.3.5 ICP OES.....	23
2.3.6 Analisi potenziometrica con elettrodo ion-selettivo per il Fluoro	24
2.4 Campionamento per quartatura ed essiccazione	25
2.5 Studio di solubilità	26
2.6 Cristallizzazione frazionata dei sali puri.....	28
2.7 Cristallizzazione frazionata della miscela di sali prodotti in centrale	31
2.8 Reazione con cloruro di potassio dei sali puri	32
2.8.1 Primo step: reazione di formazione della glaserite	35
2.8.2 Secondo step: reazione di formazione del solfato di potassio	36
2.8.3 Riciclo delle acque madri B e C prodotte negli step uno e due.	37

Capitolo 3: Risultati e discussione.....	40
3.1 Campionamento per quartatura ed essiccazione	40
3.2 Studio solubilità	43
3.3 Cristallizzazione frazionata dei sali puri.....	50
3.4 Cristallizzazione frazionata dei sali SEC.....	54
3.4.1 Fase preliminare: parziale dissoluzione del sale SEC	55
3.4.2 Prova 1: massa acqua evaporata 73,5% della soluzione totale	60
3.4.3 Prova 2: massa acqua evaporata 79,5% della soluzione totale	69
3.4.4 Prova 3: massa acqua evaporata 76% della soluzione totale	76
3.5 Reazione con cloruro di potassio dei sali puri	81
3.5.1 Analisi della variabile “contenuto di acqua” per il primo step.	81
3.5.2 Analisi della variabile “contenuto di acqua” per il secondo step.	86
3.5.3 Prova con riciclo	92
3.5.4 Prova con produzione di K_2SO_4 e riciclo delle acque madri	96
Conclusioni	100
Bibliografia	101

Introduzione

La problematica dello smaltimento dei reflui liquidi in un processo di **lavaggio fumi di combustione** da componenti acidi (SO_2 , HCl ..) **in Centrali termoelettriche** ha tra le sue soluzioni un processo chiamato Zero Liquid Discharge (ZLD, riciclo e riutilizzo completo dei liquidi di processo). Per far questo in alcune centrali a carbone stato scelto di trattare gli spurghi del desolforatore con un processo di addolcimento ed evaporazione-cristallizzazione (Softening Evaporation Crystallization, SEC) che permette di ottenere lo ZLD e comporta la formazione di residui salini solidi, principalmente costituiti da cloruro e solfato di sodio.

Attualmente la destinazione di questi sali è lo smaltimento in stati esteri, dato che a causa dell'elevata solubilità in acqua di questo materiale di risulta l'attuale normativa (D. Lgs. 152 del 3 aprile 2006) non ne consente lo smaltimento tal quale in discariche di rifiuti. Precedenti lavori (Sigon et al., 2009) avevano analizzato la possibilità di una inertizzazione per incapsulamento in matrici polimeriche per renderla adatta al conferimento in discarica, ma questa soluzione prevedeva dei costi molto alti.

Lo smaltimento è molto costoso, e lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di trovare una destinazione ambientalmente ed economicamente sostenibile ai sali sodici misti prodotti attraverso il recupero e riutilizzo.

Le attività si sono sviluppate in una prima fase di campionamento e caratterizzazione del materiale prelevato da una Centrale termoelettrica costituito da sale in uscita dall'impianto SEC raccolto in diverse date.

Successivamente sono state analizzate varie alternative.

La sperimentazione si è concentrata su due possibili soluzioni basate su processi di cristallizzazione frazionata come metodo di separazione di sali.

L'ipotesi principale di lavoro è stata quella di sperimentare l'ottenimento di due prodotti: il cloruro di sodio (NaCl), utilizzabile come materia prima nell'industria cloro-soda o come antigelo, ed il solfato di sodio (Na_2SO_4) che ha applicazioni nell'industria dei detergenti come anti addensante e come inerte a basso costo, nell'industria tessile come correttore di densità e fissatore dei pigmenti o nell'industria del vetro come agente di raffinazione ed anti schiuma. Il sistema è stato studiato sia creando una miscela di cloruro di sodio e solfato di sodio puri nelle stesse proporzioni riscontrate nel campione rappresentativo del sale campionato sia utilizzando il campione di materiale prelevato dall'impianto per valutare l'effetto delle impurezze presenti.

La seconda ipotesi di lavoro è stata quella di intervenire sul sistema $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ introducendovi cloruro di potassio (KCl) al fine di ottenere invece cloruro di sodio e solfato di potassio (K_2SO_4) utilizzato nel settore dei fertilizzanti agricoli, con un valore economico maggiore del cloruro di potassio e del solfato di sodio.